

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 265 781

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 09891

(54) Nouveaux tétra, pentapolymères ou polymères supérieurs, laques et lotions de mises en plis les contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 220/02; A 61 K 7/11; C 08 F 218/08.

(22) Date de dépôt..... 28 mars 1975, à 14 h 36 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 1er avril 1974, n. 69.759 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 43 du 24-10-1975.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Christos Papantoniou et Jean-Claude Grognet.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Nony, 29, rue Cambacérès, 75000 Paris.

2265781

La présente invention concerne de nouveaux copolymères et en particulier des tétrapolymères, des pentapolymères ou des polymères supérieurs qui permettent de réaliser des compositions cosmétiques se présentant sous forme de laques ou de lotions de mise en plis.

On sait que l'on utilise actuellement couramment des résines naturelles ou synthétiques le plus souvent mises en solutions hydroalcoolique ou alcoolique pour réaliser des laques ou des lotions de mise en plis pour cheveux.

Parmi les différentes résines et polymères utilisés jusqu'à ce jour, on peut en particulier citer la polyvinylpyrrolidone, les copolymères polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle, les copolymères ester acrylique/acide mono-carboxylique insaturé, les copolymères anhydride maléique/éther alcoyl vinylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'autres monomères insaturés tels que les esters vinyliques ayant de 13 à 25 atomes de carbone et les esters allyliques ou méthallyliques ayant de 14 à 27 atomes de carbone, ainsi que les copolymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'esters vinyliques ramifiés ayant au moins 7 atomes de carbone.

Par rapport à ces derniers polymères, les copolymères selon l'invention présentent de nombreux avantages.

Tout d'abord, ils peuvent être obtenus de façon plus économique et avec une grande pureté. De plus il est possible d'obtenir des polymères de poids moléculaire nettement plus faible ce qui sur le plan cosmétique est très appréciable, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des agents de régulation de chaînes.

En effet, lorsque l'on utilise de tels agents on contamine par la même occasion le polymère ce qui dans certains cas exclut toute utilisation cosmétique à cause soit des odeurs résiduelles, soit de réactions parasites pouvant intervenir avec les autres constituants des compositions cosmétiques.

Bien que d'autres méthodes aient été préconisées pour réguler les chaînes à savoir la polymérisation en masse ou en suspension avec des quantités importantes d'initiateurs, ou polymérisation en solution, celles-ci sont difficiles à mettre en pratique et peu économiques.

Selon l'invention la polymérisation des différents monomères conduit, sans que l'on ait à réguler les chaînes, à des copolymères ayant un poids moléculaire n'excédant pas 40.000.

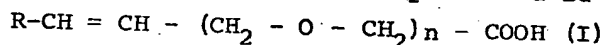
Il s'en suit sur le plan purement cosmétique l'obtention de polymères présentant de bien meilleures qualités que ceux précédemment décrits et couramment utilisés.

En effet les copolymères selon l'invention ont en plus des qualités cosmétiques requises pour toutes laques ou lotions de mises en plis, la propriété très recherchée d'être éliminables très facilement au brossage et au démêlage des cheveux.

Enfin les copolymères selon l'invention présentent une excellente solubilité dans les alcools tels l'alcool éthylique ou isopropylique ce qui permet de réduire dans des proportions appréciables la quantité de ce type de solvant.

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue un copolymère résultant de la copolymérisation :

(a) d'un acide insaturé correspondant à la formule :



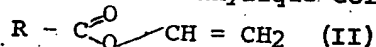
dans laquelle :

n est 0 ou 1

si n est 0 R = CH₃

si n est 1 R = -H

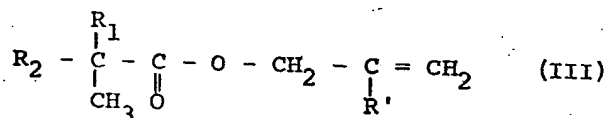
(b) d'un ester vinylique correspondant à la formule :



dans laquelle :

R est -CH₃ ou -C₂H₅

(c) d'au moins un ester allylique ou méthallylique ramifié correspondant à la formule suivante :



dans laquelle :

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical -CH₃ ;

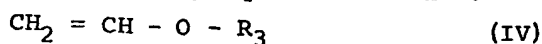
R₁ représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

R₂ représente soit le radical -CH₃ soit le radical -HC(CH₃)₂ ;

étant entendu que R₁ + R₂ doit être inférieur ou égal à 7 atomes de carbone.

et (d) d'un monomère pris dans le groupe constitué par :

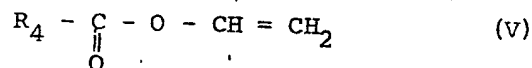
(i) un éther vinylique de formule :



dans laquelle : R₃ est un radical alkyle linéaire ou

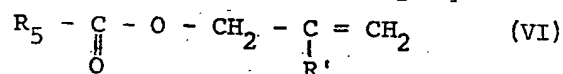
ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,

(ii) un ester vinylique à chaîne grasse de formule :



5 dans laquelle : R_4 est un radical alkyle linéaire ayant de 7 à 11 atomes de carbone,

et (iii) un ester allylique ou méthallylique linéaire de formule :



10 dans laquelle : R' est un atome d'hydrogène ou un radical $-CH_3$ et R_5 est un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 11 atomes de carbone.

Conformément à l'invention les copolymères précités résultent de la copolymérisation de 2-15 % et de préférence de 4-12 %
 15 d'un acide insaturé de formule (I), de 55-89,5 % et de préférence de 65-85 % d'un ester vinylique de formule (II), de 8-20 % et de préférence de 10-17 % d'au moins un ester allylique ou méthallylique de formule (III) et de 0,5-10 % et de préférence de 1-6 % d'un monomère pris dans le groupe constitué par : un éther vinylique de
 20 formule (IV), un ester vinylique de formule (V) et un ester allylique ou méthallylique de formule (VI).

En tant qu'acide insaturé de formule (I) on peut utiliser soit l'acide crotonique soit l'acide allyloxyacétique.

En tant qu'ester vinylique de formule (II) on peut utiliser
 25 soit l'acétate de vinyle soit le propionate de vinyle.

Parmi les esters allyliques ou méthallyliques ramifiés de formule (III) on peut citer : le diméthyl propanoate d'allyle, le diméthyl propanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 pentanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2
 30 hexanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 hexanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 octanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 octanoate de méthallyle ou l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle.

Parmi les éthers vinyliques de formule (IV) on peut citer : le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl
 35 éther, le tertio-butyl vinyl éther, l'octyl vinyl éther et le dodécyl vinyl éther.

Parmi les esters vinyliques à chaînes grasses de formule (V) on peut citer : l'octanoate de vinyle, le décanoate de vinyle et le dodécanoate de vinyle.

40 Parmi les esters allyliques ou méthallyliques linéaires de

formule (VI) on peut citer : l'acétate d'allyle, l'acétate de méthallyle, l'octanoate d'allyle, l'octanoate de méthallyle, le décanoate d'allyle, le décanoate de méthallyle, le dodécanoate d'allyle et le dodécanoate de méthallyle.

- 5 Les copolymères selon l'invention ont de préférence un poids moléculaire compris entre 15.000 et 40.000.

Dans une forme particulière de réalisation les copolymères selon l'invention sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,1 à 1,2 % en poids.

- 10 Parmi les différents agents de réticulation pouvant être utilisés on peut citer : le diéthylène glycol diallyléther, le tétra allyloxyéthane, le triallyl éther du triméthylol propane et les diacrylates ou diméthacrylates de diols tel que l'éthylène glycol.

- 15 La réticulation des copolymères est particulièrement recommandée lorsque l'on souhaite obtenir des viscosités plus élevées.

- La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constituent les copolymères décrits ci-dessus qui ont subi la salification de leur fonction acide à l'aide d'une base organique telle que : la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine, ainsi que certains aminoalcools tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

- 25 Selon l'invention les copolymères peuvent être avantageusement neutralisés à l'aide d'une des bases citées ci-dessus dans une quantité égale par exemple à 10- 150 % et de préférence à 50 - 120 % de la quantité correspondant à une neutralisation stoechiométrique.

- 30 Les copolymères selon l'invention peuvent être préparés par copolymérisation en phase liquide par exemple dans un solvant tel que l'alcool ou le benzène. Cependant il est préférable de réaliser la polymérisation en masse ou en suspension dans un solvant tel que l'eau.

- 35 Ces polymérisations peuvent s'effectuer en présence d'un catalyseur de polymérisation tel que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, et l'azobis-isobutyronitrile, la concentration de catalyseur étant comprise par exemple entre 0,5 et 6 % et de préférence entre 1 et 4 % en poids par rapport au poids total des
40 monomères mis en réaction.

La polymérisation en suspension qui permet d'obtenir les copolymères sous forme de perles s'effectue comme décrit précédemment dans l'eau en présence d'un colloïde protecteur tel que l'alcool polyvinylique ou l'acide polyacrylique ou l'hydroxyéthyl-
5 cellulose.

La concentration du colloïde protecteur peut par exemple être comprise entre 0,1 et 1 % en poids par rapport au poids total des monomères.

La présente invention a également pour objet le produit
10 industriel nouveau que constitue une composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un copolymère tel que défini ci-dessus, éventuellement neutralisé, en solution dans un véhicule cosmétique approprié.

Le produit cosmétique selon l'invention peut être par
15 exemple une laque pour cheveux se présentant ou non sous forme aérosol, une lotion de mises en plis ou encore une composition traitante pour la chevelure.

A titre d'exemple une laque aérosol pour cheveux peut être réalisée en conditionnant dans une bombe aérosol de 1 à 4 % en poids
20 d'un copolymère selon l'invention éventuellement neutralisé, de 6 à 45 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool et de 54 à 90 % en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression, tel que le dichlorodifluorométhane et le trichlorofluorométhane et leurs mélanges.

En tant qu'alcool on utilise de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique.
25

Une lotion de mises en plis selon l'invention peut être par exemple réalisée en introduisant dans une solution hydroalcoolique ayant à titre de 20 à 66 % en alcool, 1 à 3 % en poids d'un copoly-
30 mère selon l'invention de préférence neutralisé.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également contenir des adjuvants cosmétiques conventionnels tels que des parfums, des colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits cationiques, des produits non-ioniques, des silicones pour
35 améliorer la brillance ou d'autres résines cosmétiques.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention on va en décrire maintenant à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif, divers exemples de mise en oeuvre.

EXEMPLE 1

- Préparation d'un copolymère : acide crotonique 10 % -
 Acétate de vinyle 72 % - Diméthyl propanoate d'allyle 15 % -
 Dodécanoate de vinyle 3 %.

5 Dans un ballon de 500 ml muni d'un agitateur mécanique,
 d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on
 introduit 10 g d'acide crotonique, 72 g d'acétate de vinyle, 15 g
 de diméthyl propanoate d'allyle et 3 g de dodécanoate de vinyle,
 puis on ajoute 1,2 g de peroxyde de benzoyle et 200 g d'eau conte-
 10 nant 1,6 g de Cellosize. Le mélange est chauffé au reflux, sous
 agitation pendant 10 heures. Le tétrapolymère obtenu est récupéré
 sous forme de perles.

Rendement : 90 %

Indice d'acide : 74

15 Viscosité : 2,08 cp (en solution à 5 % dans le diméthyl
 formamide (DMF) à 34,6°C)

EXEMPLE 2

- Préparation d'un copolymère : Acide crotonique 10 % -
 Acétate de vinyle 75 % - Diméthyl propanoate d'allyle 14 % -
 20 Dodécanoate de vinyle 1 %.

Ce polymère est préparé en opérant de la même façon que
 selon l'exemple 1, c'est-à-dire en présence de 1,2 g de peroxyde
 de benzoyle.

On obtient ainsi le tétrapolymère recherché avec un rende-
 25 ment de 90 %

Indice d'acide : 74

Viscosité : 1,98 cp (en solution à 5 % dans le diméthyl-
 formamide (DMF) à 34,6°C)

EXEMPLE 3

30 Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 75 g d'acétate de vinyle
- 10 g d'acide crotonique
- 12 g de diméthyl propanoate d'allyle
- 3 g de dodécanoate de vinyle

35 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 95 %

Indice d'acide : 74

Viscosité : 2,08 cp (5 % DMF à 34,6°C)

EXEMPLE 4

40 Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 10 g d'acide crotonique
 - 75 g d'acétate de vinyle
 - 12 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - 3 g de dodécanoate d'allyle
- 5 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 95 %
- Indice d'acide : 71
- Viscosité : 1,77 cp (5 % DMF à 34,6°C)
- \bar{M}_n = 19.000

10 EXEMPLE 5

- Selon l'exemple 1 on copolymérise :
- 10 g d'acide crotonique
 - 75 g d'acétate de vinyle
 - 10 g de diméthyl propanoate d'allyle
- 15 - 5 g de dodécanoate d'allyle
- en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 90 %
- Indice d'acide : 72
- Viscosité 1,99 cp (5 % DMF à 34,6°C)

20 EXEMPLE 6

- Selon l'exemple 1 on copolymérise :
- 10 g d'acide crotonique
 - 75 g d'acétate de vinyle
 - 12 g de diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle
- 25 - 3 g de dodécanoate de vinyle
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 95 %
- Indice d'acide : 71
- Viscosité : 1,86 cp (5 % DMF à 34,6°C)

30 EXEMPLE 7

- Selon l'exemple 1 on copolymérise :
- 7,5 g d'acide crotonique
 - 77,5 g d'acétate de vinyle
 - 14 g de diméthyl propanoate d'allyle
- 35 - 1 g de dodécanoate de vinyle
- en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 88 %
- Indice d'acide : 49
- Viscosité : 2,25 cp (5 % DMF à 34,6°C)

40 EXEMPLE 8

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 7,5 g d'acide crotonique
 - 77,5 g d'acétate de vinyle
 - 12 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - 5 - 3 g de dodécanoate de vinyle
 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 90 %
Indice d'acide : 55
Viscosité : 2,17 cp (5 % DMF à 34,6°C)

10 EXEMPLE 9

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 77 g d'acétate de vinyle
 - 8 g d'acide crotonique
 - 14 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - 15 - 1 g de dodécanoate de vinyle
 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 86 %
Viscosité : 2,25 cp
Indice d'acide : 65
20 $\bar{M}_n = 21.000$

EXEMPLE 10

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 75 g d'acétate de vinyle
 - 10 g d'acide crotonique
 - 25 - 14 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - 1 g de dodécanoate de vinyle
 - en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 83 %
Viscosité : 1,79 cp
30 Indice d'acide : 67
 $\bar{M}_n = 17.000$

EXEMPLE 11

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 66 g d'acétate de vinyle
 - 35 - 12 g d'acide crotonique
 - 17 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - 5 g d'octanoate de vinyle
 - en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 80 %
40 Viscosité : 1,71 cp

Indice d'acide : 80

EXEMPLE 12

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 72 g d'acétate de vinyle
- 5 - 12 g d'acide crotonique
- 15 g de diméthyl propanoate d'allyle
- 1 g d'octanoate de vinyle
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 79 %
- 10 Viscosité : 1,80 cp
- Indice d'acide : 78

EXEMPLE 13

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 79 g de propionate de vinyle
- 15 - 6 g d'acide allyl oxy acétique
- 12 g de diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle
- 3 g de dodécanoate d'allyle
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 85 %
- 20 Viscosité : 1,94 cp
- Indice d'acide : 29

EXEMPLE 14

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 80 g d'acétate de vinyle
- 25 - 5 g d'acide allyl oxy acétique
- 14 g de diméthyl-2,2 octanoate d'allyle
- 1 g d'octanoate d'allyle
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 86 %
- 30 Viscosité : 1,95 cp
- Indice d'acide : 24

EXEMPLE 15

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 75 g de propanoate de vinyle
- 35 - 10 g d'acide crotonique
- 10 g de diméthyl propanoate de méthallyle
- 5 g d'éthyl vinyl éther
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 78 %
- 40 Viscosité : 2,04 cp

Indice d'acide : 66

EXEMPLE 16

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 82 g de propionate de vinyle
- 5 - 7 g d'acide allyl oxy acétique
- 10 g de diméthyl-2,2 octanoate de méthallyle
- 1 g de dodecyl vinyl éther
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 75 %

10 Viscosité : 2,1 cp

Indice d'acide : 34

EXEMPLE 17

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 74 g d'acétate de vinyle
- 15 - 10 g d'acide crotonique
- 15 g de diméthyl-2,2 pentanoate de méthallyle
- 1 g d'acétate d'allyle
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 86 %

20 Viscosité : 1,86 cp

Indice d'acide : 67

EXEMPLE 18

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 75 g d'acétate de vinyle
- 25 - 10 g d'acide crotonique
- 10 g de diméthyl propanoate de méthallyle
- 5 g d'isopropyl vinyl éther
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 83 %

30 Viscosité : 1,91 cp

Indice d'acide : 68

EXEMPLE 19

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 80 g d'acétate de vinyle
- 35 - 5 g d'acide allyl oxy acétique
- 12 g de diméthyl-2,2 octanoate de méthallyle
- 3 g de tertio butyl vinyl éther
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 81 %

40 Viscosité : 1,97 cp

Indice d'acide : 26

EXEMPLE 20

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 5 - 75 g de propionate de vinyle
- 10 g d'acide crotonique
- 5 g d'isopropyl 2 diméthyl 2,3 butyrate d'allyle
- 5 g de diméthyl de propanoate d'allyle
- 5 g d'octanoate de méthallyle
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- 10 Rendement : 79 %
- Viscosité : 1,81 cp
- Indice d'acide : 67

EXEMPLE 21

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 15 - 75 g d'acétate de vinyle
- 10 g d'acide crotonique
- 10 g d'isopropyl 2 diméthyl 2,3 butyrate de méthallyle
- 5 g d'acétate de méthallyle
- en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- 20 Rendement : 84 %
- Viscosité : 1,88 cp
- Indice d'acide : 69

EXEMPLE 22

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 25 - 75 g d'acétate de vinyle
- 10 g d'acide crotonique
- 5 g de diméthyl propanoate d'allyle
- 5 g de diméthyl propanoate de méthallyle
- 5 g de dodécanoate de méthallyle
- 30 - en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 77 %
- Viscosité : 1,75 cp
- Indice d'acide : 66

EXEMPLE 23

35 Selon l'exemple 1 on prépare un copolymère réticulé en copolymérisant :

- 75 g d'acétate de vinyle
- 10 g d'acide crotonique
- 14 g de diméthyl propanoate d'allyle
- 40 - 1 g de dodécanoate de vinyle

- 0,2 g de diallyléther de diéthylène glycol
- en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 90 %

Indice d'acide : 75

5 EXEMPLES DE COMPOSITION

EXEMPLE A

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- | | | |
|----|---|-------|
| | Copolymère préparé selon l'exemple 1 | 8 g |
| 10 | Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p. pH 7 | |
| | Parfum | 0,1 g |
| | Alcool éthylique q.s.p. | 100 g |
- 15 g de cette solution sont conditionnés dans une bombe aérosol avec 50 g de trichlorofluorométhane et 35 g de dichlorodifluorométhane.

Dans cet exemple le copolymère préparé selon l'exemple 1 peut être avantageusement remplacé par une quantité équivalente d'un des copolymères préparés selon les exemples 9 à 13.

EXEMPLE B

- 20 On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :
- | | | |
|----|--|-------|
| | Copolymère selon l'exemple 2 | 2 g |
| | Amino-2 méthyl-2 propanol-1 q.s.p. pH 7 | |
| | Alcool éthylique | 45 g |
| 25 | Eauq.s.p. | 100 g |

Dans cet exemple le copolymère selon l'exemple 2 peut être avantageusement remplacé par un copolymère préparé selon l'un des exemples 14 à 18.

EXEMPLE C

- 30 On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :
- | | | |
|----|--|-------|
| | Copolymère préparé selon l'exemple 3 | 10 g |
| | Triéthanolamine q.s.p. pH 7 | |
| | Parfum | 0,2 g |
| 35 | Alcool éthylique q.s.p. | 100 g |

20 g de cette solution sont conditionnés dans une bombe aérosol avec 45 g de trichlorofluorométhane et 35 g de dichlorodifluorométhane.

EXEMPLE D

- 40 On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en

2265781

procédant au mélange des ingrédients suivants :

	Copolymère selon l'exemple 5	3	g
	Isopropanolamine q.s.p.	pH 7	
	Parfum	0,1	g
5	Alcool éthylique	12	g

Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol avec : 49,7 g de trichlorofluorométhane et 35,3 g de dichlorodifluorométhane.

EXEMPLE E

10 On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

	Copolymère selon l'exemple 7	2	g
	Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p.	pH 7	
	Parfum	0,1	g
15	Alcool isopropylique	8	g

Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol avec : 59 g de trichlorofluorométhane et 31 g de dichlorodifluorométhane.

EXEMPLE F

20 On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

	Copolymère selon l'exemple 6	3	g
	Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p.	pH 7	
	Parfum	0,1	g
25	Alcool éthylique	12	g

Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol avec : 54 g de trichlorofluorométhane et 31 g de dichlorodifluorométhane.

30 Dans cet exemple les 12 g d'alcool éthylique peuvent être avantageusement remplacés par la même quantité d'alcool isopropylique.

EXEMPLE G

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

35	Copolymère selon l'exemple 8	2	g
	Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p.	pH 7	
	Parfum	0,1	g
	Alcool éthylique	8	g

40 Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol avec 52,7 g de trichlorofluorométhane et 37,3 g de dichlorodifluoro-

2265781

méthane.

Dans cet exemple les 2 g du copolymère préparé selon l'exemple 8 peuvent être avantageusement remplacés par la même quantité d'un des copolymères préparés selon les exemples 19 à 22.

EXEMPLE H

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

Copolymère préparé selon l'exemple 23	2 g
Amino-2 méthyl-2 propanol-1	0,167g
Méthyl cellosolve	0,5 g
Alcool éthylique	12 g
Parfum	0,2 g

Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol avec : 52,36 g de trichlorofluorométhane et 32,773 g de dichlorodifluorométhane.

EXEMPLE I

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

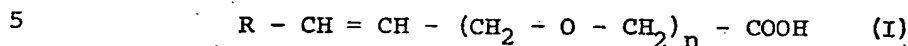
Copolymère préparé selon l'exemple 15	2,2 g
Diéthanolamine q.s.p.	pH 7
Alcool éthylique	42 g
Eau q.s.p.	100 g

Dans cet exemple la diéthanolamine peut être remplacée par la triéthanolamine ou l'isopropanolamine.

REVENDICATIONS

1. Nouveaux copolymères, caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation :

(a) d'un acide insaturé de formule :

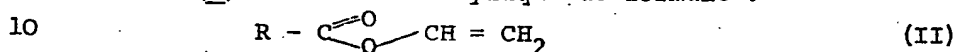


dans laquelle : n est 0 ou 1

si n est 0 $R = CH_3$

si n est 1 $R = H$

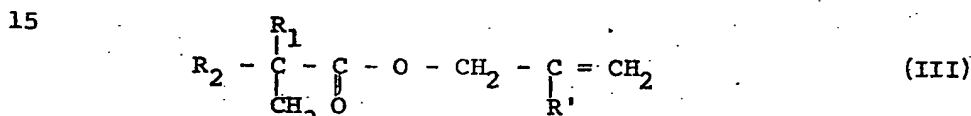
(b) d'un ester vinylique de formule :



dans laquelle :

R est $-CH_3$ ou $-C_2H_5$

(c) d'au moins un ester allylique ou méthallylique ramifié correspondant à la formule suivante :



dans laquelle :

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical $-CH_3$

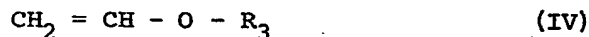
20 R_1 représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 6 atomes de carbone :

R_2 représente soit le radical $-CH_3$ soit le radical $-HC(CH_3)_2$;

25 étant entendu que $R_1 + R_2$ doit être inférieur ou égal à 7 atomes de carbone.

et (d) d'un monomère pris dans le groupe constitué par

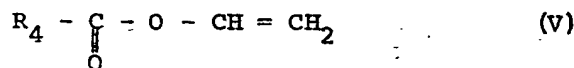
(i) un éther vinylique de formule :



dans laquelle :

30 R_3 est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,

(ii) un ester vinylique à chaîne grasse de formule :



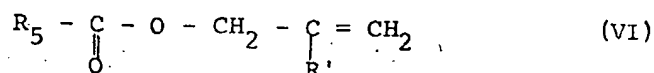
35 dans laquelle :

R_4 est un radical alkyle linéaire ayant de 7 à 11 atomes de carbone,

et (iii) un ester allylique ou méthallylique linéaire de formule :

40

2265781



dans laquelle :

R' est un atome d'hydrogène ou un radical - CH₃

5 et R₅ est un radical alkyle linéaire de 1 à 11 atomes de carbone

2. Copolymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation de 2-15% et de préférence de 4-12 % d'un acide insaturé de formule (I), de 55-89,5 % et de préférence de 65-85 % d'un ester vinylique de formule (II),
10 de 8-20 % et de préférence de 10-17 % d'au moins un ester allylique ou méthallylique de formule (III) et de 0,5-10 % et de préférence de 1-6 % d'un monomère pris dans le groupe constitué par : un éther vinylique de formule (IV), un ester vinylique de formule (V) et un ester allylique ou méthallylique de formule (VI).

15 3. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisés par le fait que l'acide insaturé de formule (I) est l'acide crotonique ou l'acide allyloxyacétique.

4. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisés par le fait que l'ester vinylique de formule (II)
20 est l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle.

5. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisés par le fait que les esters allyliques ou méthallyliques de formule (III) sont pris dans le groupe constitué par : le diméthyl propanoate d'allyle, le diméthyl propanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 pentanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 hexanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 hexanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 octanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 octanoate de méthallyle et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle.

30 6. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait que les éthers vinyliques de formule (IV) sont pris dans le groupe constitué par : le méthylvinyl éther, l'éthyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, le tertio-butyl vinyl éther, l'octyl vinyl éther et le dodécyl vinyl éther.

35 7. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait que les esters vinyliques à chaîne grasse de formule (V) sont pris dans le groupe constitué par : l'octanoate de vinyle, le décanoate de vinyle et le dodécanoate de vinyle.

40 8. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1

et 2, caractérisés par le fait que les esters allyliques ou méthallyliques linéaires de formule (VI) sont pris dans le groupe constitué par l'acétate d'allyle, l'acétate de méthallyle, l'octanoate d'allyle, l'octanoate de méthallyle, le décanoate d'allyle, le décanoate de méthallyle, le dodécanoate d'allyle et le dodécanoate de méthallyle.

9. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire compris entre 15.000 et 40.000.

10. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés par le fait qu'ils sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,1 à 1,2 % en poids.

11. Copolymères selon la revendication 10 caractérisés par le fait que l'agent de réticulation est pris dans le groupe constitué par : le diéthylène glycol diallyléther, le tétra allyloxyéthane, le triallyl éther du triméthylol propane et les diacrylate ou diméthacrylate d'éthylène glycol.

12. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont neutralisés à l'aide d'une base prise dans le groupe constitué par : la monoéthanolamine, la diéthanolamine ; la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

13. Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on copolymérise en présence d'un catalyseur les monomères en suspension aqueuse.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le catalyseur est employé dans une proportion comprise entre 0,5 et 6 % par rapport au poids total des monomères.

15. Composition cosmétique sous forme de laques ou de lotions de mises en plis, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée dans une bombe aérosol et contient de 1 à 4 % en poids de copolymères, de 6 à 45 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'alcool et de 54 à 90 % en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression.

2265781

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est une solution hydroalcoolique contenant de 1 à 3 % en poids de copolymères et constitue une lotion de mises en plis.

5 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des ingrédients cosmétiques tels que parfums, colorants, préservateurs et plastifiants.